

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 342**

51 Int. Cl.:

C07C 51/08 (2006.01)

C07C 51/06 (2006.01)

C07C 51/377 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2005 E 05701101 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 1716093**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos alfa-hidroxicarboxílicos y sus ésteres**

30 Prioridad:

11.02.2004 DE 102004006826

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.06.2013

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
KIRSCHENALLEE
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:

**KRILL, STEFFEN;
SCHULTHEIS, FRIEDEL;
GROPP, UDO y
GROEMPING, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 409 342 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de ácidos alfa-hidroxicarboxílicos y sus ésteres

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación rentable y selectiva de ácidos alfa-hidroxicarboxílicos y de sus ésteres y de los productos de deshidratación que se derivan de ellos, en particular del ácido metacrílico y de los ésteres de ácido metacrílico, partiendo de cianhidrinas.

El ácido metacrílico y los ésteres de ácido metacrílico encuentran su sector principal de empleo en la preparación de polímeros y copolímeros con otros compuestos polimerizables. Un éster de ácido metacrílico, tal como por ejemplo el metacrilato de metilo, es además un importante eslabón para obtener diversos ésteres especiales, que se basan en el ácido metacrílico, los cuales se preparan por transesterificación con el correspondiente alcohol.

10 El metacrilato de metilo (MMA) y el ácido metacrílico se preparan hoy en día predominantemente partiendo del ácido cianhídrico y de la acetona, pasando por la resultante cianhidrina de acetona (ACH) como compuesto intermedio principal.

15 Otros procedimientos, que utilizan una materia prima de base distinta de la ACH, se han descrito en la pertinente bibliografía de patentes y entretanto se han realizado a la escala de producción. En este contexto se utilizan unas materias primas basadas en compuestos de C-4, tales como isobutileno o terc.-butanol como eductos (productos de partida), que son transformados, pasando por varias etapas del procedimiento, en los deseados derivados del ácido metacrílico.

20 Se investigó intensamente, además de esto, la utilización de propeno como materia prima de base, llegándose al ácido metacrílico, a través de las etapas de hidrocarbonilación (para formar el ácido isobutírico) y de oxidación deshidrogenante, en moderados rendimientos.

25 Es conocido emplear como materia prima de base el propanal o el ácido propiónico, que son accesibles en procesos realizados a escala técnica partiendo de etileno y compuestos eslabones de C-1, tales como monóxido de carbono. En estos procesos se hace reaccionar en una reacción aldolizante con formaldehído, mediando deshidratación del compuesto β -hidroxicarbonílico resultante *in situ*, para formar el correspondiente compuesto insaturado en α,β . Un compendio acerca de los procedimientos habituales para la preparación del ácido metacrílico y de sus ésteres se encuentra en la bibliografía, tal como en la cita de Weissermel, Arpe "Industrielle organische Chemie" [Química orgánica industrial], VCH, Weinheim 1994, 4ª edición, páginas 305 y siguientes o la de Kirk Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" [Enciclopedia de la tecnología química], 3ª edición, volumen 15, página 357.

30 Es conocido en términos generales que unos procedimientos técnicos que se basan en la ACH con ácido sulfúrico muy concentrado (H_2SO_4 aproximadamente al 100 % en peso) se llevan a cabo en la primera etapa de la reacción, la denominada amidificación, a unas temperaturas comprendidas entre 80°C y aproximadamente 110°C.

35 Es representativa de uno de tales procesos, por ejemplo, la patente de los EE.UU. 4.529.816, en la que la amidificación de la ACH se lleva a cabo a unas temperaturas situadas en torno a 100°C con una relación molar de ACH : H_2SO_4 de aproximadamente 1 : 1,5 hasta 1 : 1,8. Las etapas de procedimiento relevantes para este proceso son: a) una amidificación; b) una conversión; y c) una esterificación.

40 En la amidificación se obtienen como productos principales de la reacción el SIBA = hidrógenosulfato de la sulfoxi-alfa-amida de ácido-hidroxiisobutírico y el MASA $\times H_2SO_4$ = hidrógenosulfato de la amida de ácido metacrílico en forma de una solución de ácido sulfúrico en exceso. Por lo demás, en una típica solución de amidificación se obtiene todavía además el HIBA $\times H_2SO_4$ = hidrógenosulfato de la amida de ácido alfa-hidroxiisobutírico con un rendimiento, referido a la ACH, de < 5 %. En el caso de una conversión química más o menos completa de la ACH, este proceso de amidificación, de por sí muy selectivo, transcurre con un rendimiento (= suma de los compuestos intermedios descritos) de aproximadamente 96-97 %.

45 Como productos secundarios en esta etapa se obtienen con ello, pero ya en unas cantidades no insignificantes, monóxido de carbono, acetona, productos de sulfonación de la acetona y productos de ciclocondensación de la acetona con diversos compuestos intermedios.

Una meta de la conversión es la reacción lo más completa que sea posible del SIBA y del HIBA para formar el MASA, que transcurre mediando β -eliminación de ácido sulfúrico (en ácido sulfúrico en exceso como disolvente).

50 En la etapa de procedimiento de conversión se hace reaccionar seguidamente la solución en ácido sulfúrico (anhidra) a base de HIBA, SIBA y MASA (que se presentan en cada caso en forma de los hidrógenosulfatos) en la denominada conversión a unas altas temperaturas comprendidas entre 140°C - 160°C y durante unos breves períodos de tiempo de permanencia de aproximadamente 10 min o menos.

La mezcla de conversión de este modo de procedimiento está caracterizada por un alto exceso de ácido sulfúrico y por la presencia del producto principal MASA x H₂SO₄ con una concentración en la solución de aproximadamente 30-35 % en peso (según sea el exceso empleado de ácido sulfúrico).

5 Según sea el contenido de agua en el ácido sulfúrico utilizado se ajusta también la proporción de HIBA junto a SIBA en la mezcla de amidificación. Si se utiliza por ejemplo un ácido sulfúrico al 97 % en peso (1,5 equivalentes de H₂SO₄ referidos a la ACH), entonces resulta ya en torno al 25 % en peso de HIBA, que ya no se puede hacer reaccionar de una manera selectiva y completa en la conversión para formar MASA. Mediante la proporción relativamente alta de agua en la amidificación a unas temperaturas de 90°C - 110°C se condiciona por lo tanto una
10 proporción relativamente alta de HIBA, que se puede transformar por una conversión convencional solamente de una manera relativamente no selectiva en el compuesto intermedio objetivo MASA x H₂SO₄.

En el caso de un grado de conversión del SIBA x H₂SO₄ más o menos completo, la etapa de conversión transcurre con un rendimiento de MASA x H₂SO₄ de aproximadamente 94-95 %. Con añadidura de las pérdidas en la amidificación causadas por las reacciones secundarias más arriba descritas, está a disposición por consiguiente,
15 para la subsiguiente esterificación con el fin de formar el metacrilato de metilo (MMA) deseado como producto, solamente entre un 90 y 92 % de MASA (referido a la ACH).

Como productos secundarios en esta etapa del procedimiento se forman, de modo condicionado por las drásticas condiciones de reacción, unas considerables cantidades de productos de condensación y de reacción por adición de los compuestos intermedios unos con otros.

20 Una meta de la esterificación es la conversión química lo más completa que sea posible del MASA x H₂SO₄ procedente de la conversión para formar el MMA. La esterificación transcurre mediante la adición de una mezcla que se compone de agua y metanol a la solución de MASA en ácido sulfúrico y transcurre por lo menos parcialmente pasando por el ácido metacrílico (MAS) como compuesto intermedio. La reacción se puede realizar bajo presión o sin presión.

25 Usualmente se obtiene en este caso, mediante una saponificación/esterificación de la solución de conversión a unas temperaturas comprendidas entre 90°C y 140°C en el caso de unos periodos de tiempo de reacción de una o varias horas, una solución en ácido sulfúrico de MMA, de MAS y del hidrógenosulfato de amonio formado.

Mediante las condiciones de reacción en presencia de ácido sulfúrico libre, la selectividad para el metanol en esta etapa es sólo de aproximadamente 90 % o menos, formándose el éter dimetílico por condensación de metanol como
30 producto secundario.

En el caso de un grado de conversión más o menos completa del MASA x H₂SO₄, la esterificación transcurre con un rendimiento de MMA de aproximadamente 98-99 % referido al MASA empleado (selectividad sumaria de MAS + MMA). Con añadidura de las pérdidas en la amidificación y en la conversión mediante las reacciones secundarias más arriba descritas se pueden alcanzar por consiguiente en el proceso global, pasando por todas las etapas, unos
35 rendimientos de MMA de como máximo un 90 % referido a la ACH en el caso de una realización óptima de la reacción.

Junto a los malos rendimientos globales del proceso más arriba descrito, que está vinculado, en particular a la escala de producción, con la formación de considerables cantidades de desechos y de gases de escape, este proceso tiene la desventaja de que se deben de emplear unas cantidades muy superiores a la estequiométrica de
40 ácido sulfúrico. A partir del ácido de proceso que contiene hidrógenosulfato de amonio y ácido sulfúrico, que es regenerado en la instalación de catálisis con ácido sulfúrico, sino que además se forman unos productos de condensación sólidos alquitranosos, que impiden un transporte irreprochable del ácido de proceso y deben de ser eliminados con un gasto considerable.

45 A causa de las drásticas pérdidas de rendimiento en el caso del procedimiento más arriba descrito procedente de la patente de los EE.UU. US 4.529.816, hay algunas propuestas de amidificar e hidrolizar a la ACH en presencia de agua, permaneciendo conservada la función hidroxilo en la asociación molecular por lo menos en las primeras etapas de la reacción.

Estas propuestas para una amidificación alternativa en presencia de agua conducen, según sea que ésta se lleve a cabo en la presencia de metanol o sin ella, o bien a la formación del éster metílico de ácido hidroxisobutírico (HIBSM) o a la formación del ácido 2-hidroxi-isobutírico (= HIBS).
50

El ácido hidroxisobutírico es un compuesto intermedio principal para la preparación del ácido metacrílico y de los ésteres de ácido metacrílico que se derivan del mismo, en particular del metacrilato de metilo que, a causa de su uso como eslabones monómeros, ha ganado una gran importancia técnica para la producción de diversos materiales sintéticos.

- Otra alternativa de la preparación de ésteres de ácido α -hidroxiisobutírico, en particular del éster metílico de ácido alfa-hidroxiisobutírico, partiendo de la ACH, se describe en el documento de solicitud de patente japonesa JP Hei- 4-193845. En este documento JP Hei- 4-193845 se amidifica primeramente la ACH con 0,8 a 1,25 equivalentes de ácido sulfúrico en presencia de menos que 0,8 equivalentes de agua a una temperatura situada por debajo de 60°C, y a continuación a unas temperaturas mayores que (>) 55°C se hace reaccionar con más de 1,2 equivalentes de un alcohol, en particular de metanol, para formar el HIBSM o los correspondientes ésteres. No se entra aquí a considerar la presencia de unos medios que disminuyen la viscosidad, que son estables frente a la matriz de reacción.
- Las desventajas y los problemas de este procedimiento son la conversión química técnica, mediante una extraordinaria formación de viscosidad al final de la reacción.
- Algunos enfoques para el aprovechamiento y la transformación del HIBSM (= éster metílico de ácido alfa-hidroxiisobutírico) por deshidratación para formar el metacrilato de metilo, se han descrito en la bibliografía de patentes.
- Por ejemplo, en el documento EP 0 429 800 se hace reaccionar el HIBSM o una mezcla del HIBSM y de un correspondiente alfa- o beta-alcoxi-éster en la fase gaseosa, en presencia de metanol como alimentación conjunta en presencia de un catalizador heterogéneo, que se compone de un alumosilicato cristalino y de un dopaje mixto a base de un elemento de metal alcalino, por una parte, y un metal noble, por otra parte. Aunque el grado de conversión y la selectividad del catalizador son muy buenos/as, por lo menos al comienzo de la reacción, al aumentar el período de tiempo de la reacción se llega a una muy drástica desactivación del catalizador, que va acompañada con unos rendimientos decrecientes.
- Un enfoque similar lo persigue el documento de patente europea EP 0 941 984, en el que se describe la deshidrogenación en fase gaseosa del HIBSM como etapa parcial de una síntesis de MMA en presencia de un catalizador heterogéneo, que se compone de una sal de metal alcalino del ácido fosfórico sobre SiO₂. En conjunto, sin embargo, este procedimiento de muchas etapas es complicado, exige unas presiones aumentadas en etapas parciales y por consiguiente un equipo caro, y suministra solamente unos insatisfactorios rendimientos.
- Junto a los modos de trabajo más arriba expuestos para la deshidratación del HIBSM y de los ésteres afines para formar los correspondientes compuestos de ácido metacrílico insaturados en alfa-beta en la fase gaseosa, hay también unas propuestas para llevar a cabo la reacción en una fase líquida, tal como se presentan por ejemplo en el documento US 3.487.101.
- En el documento JP 184047/1985 se describe por lo demás la deshidratación del HIBSM en presencia de un ácido sulfúrico muy concentrado (al 90 - 100 % en peso). Son desventajas en este caso las altas cantidades consumidas de ácido sulfúrico y la formación obligatoria de grandes cantidades de un ácido sulfúrico acuoso, que se forma en el transcurso de la reacción mediante la liberación de agua a partir del HIBSM. Este procedimiento no ha conseguido ninguna importancia económica a causa de las cantidades de un ácido residual.
- La preparación del MAS partiendo del ácido hidroxiisobutírico se describe, por ejemplo, en el documento US 3.487.101, donde la preparación de diversos derivados del ácido metacrílico, en particular del ácido metacrílico y de ciertos ésteres del ácido metacrílico partiendo del ácido hidroxiisobutírico en la fase líquida, está caracterizada por que la conversión química del HIBS en el ácido metacrílico se lleva a cabo en presencia de un catalizador de carácter básico disuelto a unas altas temperaturas comprendidas entre 180°C - 320°C en presencia de unos ésteres que hierven a altas temperaturas (p.ej. el éster dimetílico de ácido ftálico) y unos anhídridos internos (p.ej. el anhídrido de ácido ftálico). Según esa patente, en el caso de unos grados de conversión del HIBS de > 90 % se consiguen unas selectividades para el MAS situadas en torno a un 98 %. Acerca de la estabilidad a largo plazo de la solución líquida de catalizador, en particular del agotamiento del anhídrido empleado, no se da ningún dato.
- El documento de publicación para llamamiento a oposiciones de solicitud de patente alemana DE-OS 1 191 367 se refiere a la preparación del ácido metacrílico, partiendo del ácido hidroxiisobutírico en la fase líquida, caracterizada por que la conversión química del HIBS en el ácido metacrílico se lleva a cabo en presencia de unos agentes inhibidores de la polimerización (tales como p.ej. un polvo de cobre) en presencia de una mezcla de catalizadores, que se compone de unos halogenuros metálicos y unos halogenuros de metales alcalinos a unas altas temperaturas comprendidas entre 180 y 220°C. Según esa patente, en el caso de unos grados de conversión de HIBS de > 90 % se alcanzan unas selectividades para el MAS de > 99 %. Los mejores resultados se consiguen con unas mezclas de catalizadores constituidas a base de bromuro de zinc y bromuro de litio. Por lo general, es conocido que la utilización de unos catalizadores que contienen halogenuros plantea en el caso de altas temperaturas unos requisitos drásticos en cuanto a los materiales que se han de utilizar, y estos problemas en lo que se refiere a los productos secundarios arrastrados en los productos secundarios halogenados que se encuentran en el material destilado, también aparecen en subsiguientes partes de la instalación.

5 El documento EP 0 487 853 describe la preparación del ácido metacrílico partiendo de la cianhidrina de acetona, caracterizada por que en la primera etapa se hace reaccionar la ACH con agua a unas temperaturas moderadas en presencia de un catalizador de hidrólisis heterogéneo y por que en la segunda etapa se hace reaccionar la amida de ácido hidroxiisobutírico con formiato de metilo o con una mezcla de metanol y monóxido de carbono, mediando
10 formación de formamida y del éster metílico de ácido hidroxiisobutírico, y porque en la tercera etapa se saponifica con agua el HIBSM, en presencia de un intercambiador de iones heterogéneo, para formar el ácido hidroxiisobutírico, y por que en la cuarta etapa se deshidrata el HIBS, haciéndolo reaccionar en fase líquida, a altas temperaturas, en presencia de una sal soluble de metal alcalino. La preparación del ácido metacrílico a partir del HIBS se describe en el caso de unos altos grados de conversión situados en torno a un 99 % con unas selectividades más o menos cuantitativas. El gran número de las etapas de reacción necesarias y la necesidad del aislamiento intermedio de compuestos intermedios individuales, en particular también la realización de algunas etapas individuales del proceso a una presión elevada, hacen que el procedimiento sea complicado y por consiguiente, a fin de cuentas, antieconómico.

15 El documento DE-OS 1 768 253 describe un procedimiento para la preparación del ácido metacrílico por deshidratación del ácido alfa-hidroxiisobutírico, que está caracterizado por que se hace reaccionar el HIBS en fase líquida a una temperatura de por lo menos 160°C en presencia de un catalizador de deshidratación, que se compone de una sal metálica del ácido alfa-hidroxiisobutírico. En este caso, son especialmente apropiadas las sales de metales alcalinos y alcalino-térreos del HIBS, que se preparan en una masa fundida de HIBS por reacción con apropiadas sales metálicas *in situ*. Según esa patente, se describen unos rendimientos del MAS hasta de un 95 % a partir del HIBS, estando compuesta la alimentación del modo de procedimiento continuo a base del HIBS y de aproximadamente 1,5 % en peso de una sal de metal alcalino del HIBS.

20 El documento de patente rusa RU 89631 se refiere a un procedimiento para la preparación del ácido metacrílico partiendo del ácido hidroxiisobutírico por separación de agua en fase líquida, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en ausencia de un catalizador con una solución acuosa del HIBS (hasta 62 % en peso de HIBS en agua) bajo presión a unas altas temperaturas de 200°C - 240°C.

25 Además de ello, es conocido que para la preparación del ácido hidroxiisobutírico partiendo de la cianhidrina de acetona (ACH), la saponificación de la función nitrilo se puede llevar a cabo en presencia de ácidos inorgánicos (véanse el documento US 222989; y las citas de J. Brit. Chem. Soc. (1930); y Chem. Ber. 72 (1939), 800].

30 Es representativa para uno de tales procesos, por ejemplo, la publicación de patente japonesa Sho 63-61932, en la que la ACH se saponifica en un proceso de dos etapas para formar el ácido hidroxiisobutírico. En este caso, la ACH se hace reaccionar primeramente en presencia de 0,2 - 1,0 moles de agua y de 0,5 - 2 equivalentes de ácido sulfúrico, formándose las correspondientes sales de amidas. Ya en esta etapa aparecen, en el caso de la utilización de unas pequeñas concentraciones de agua y de ácido sulfúrico, que son necesarias para la obtención de buenos rendimientos, unos breves periodos de tiempo de reacción y unas pequeñas cantidades de ácido de proceso de desecho, aparecen unos problemas masivos con la posibilidad de agitación de la mezcla de amidificación mediante la alta viscosidad de las tandas de reacción, en particular hacia el final del período de tiempo de reacción.

35 Si se aumenta la cantidad molar de agua con el fin de garantizar una baja viscosidad, entonces la reacción se decelera drásticamente y aparecen unas reacciones secundarias, en particular la fragmentación de la ACH en los eductos acetona y ácido cianhídrico, que reaccionan ulteriormente en las condiciones de reacción para formar productos derivados. También en el caso de aumentarse la temperatura, de acuerdo con las premisas de la publicación de patente japonesa SHO 63-61932 se puede dominar ciertamente la viscosidad de las mezclas de reacción, y las correspondientes tandas de reacción se vuelven ciertamente agitables debido a la viscosidad decreciente, pero también en este caso, ya a unas temperaturas moderadas, aumentan drásticamente las reacciones secundarias, lo cual a fin de cuentas se exterioriza en unos rendimientos solamente moderados (véanse los Ejemplos comparativos).

40 Si se trabaja a bajas temperaturas de < 50°C, lo que garantizaría una realización selectiva de la reacción, entonces hacia el final del período de tiempo de reacción mediante la elevación de la concentración de las sales de amidas difícilmente solubles en las condiciones de reacción, se llega en primer lugar a la formación de una suspensión difícilmente agitable y al final a la consolidación total de la tanda de reacción.

45 En la segunda etapa de la publicación de patente japonesa SHO 63-61932 se añade agua a la solución de amidificación, y luego se hidroliza a unas temperaturas más altas que la temperatura de amidificación, formándose el ácido hidroxiisobutírico a partir de las sales de amidas formadas después de la amidificación mediando liberación de hidrógenosulfato de amonio.

50 Es esencial para la rentabilidad de un proceso realizado a escala técnica, junto a la preparación selectiva del producto objetivo HIBS en la reacción, también el aislamiento de la matriz de reacción o respectivamente la separación de HIBS a partir del ácido de proceso remanente.

En el documento JP Sho 57-131736, "método para el aislamiento del ácido alfa-oxiisobutírico (= HIBS) se trata acerca de esta problemática, tratando con un agente de extracción a la solución de reacción que contiene ácido alfa-hidroxiisobutírico e hidrógenosulfato de amonio de carácter ácido, obtenida después de la reacción entre cianhidrina de acetona, ácido sulfúrico y agua por desdoblamiento hidrolítico, pasando el ácido hidroxiisobutírico al agente de extracción y quedando atrás el sulfato de amonio de carácter ácido en la fase acuosa.

De acuerdo con este procedimiento, antes de la extracción, el ácido sulfúrico todavía libre en el medio de reacción se neutraliza por tratamiento con un medio alcalino, con el fin de aumentar el grado de extracción del HIBS en la fase orgánica de extracción. La necesaria neutralización está vinculada con un gasto suplementario considerable en una base amínica o inorgánica y por consiguiente con considerables cantidades de desechos a base de unas correspondientes sales, que no pueden ser evacuadas de un modo ecológico y económico.

Las desventajas del procedimiento del JP Sho 57-131736 para la preparación de MMA pasando por el hidrógenosulfato de la amida de ácido metacrílico (secuencia de reacciones: amidificación - conversión - esterificación hidrolítica) se pueden recopilar de la siguiente manera:

- a.) Utilización de unos altos excesos molares de ácido sulfúrico referidos a la ACH (en el proceso técnico aproximadamente 1,5 - 2 equivalentes de ácido sulfúrico por cada equivalente de ACH)
- b.) Unas altas pérdidas de rendimiento en la etapa de amidificación (aproximadamente 3 - 4 %) y en la etapa de conversión (aproximadamente 5 - 6 %), lo cual a fin de cuentas se exterioriza en un rendimiento máximo del sulfato de la amida de ácido metacrílico de aproximadamente un 91 %.
- c.) Grandes corrientes de desecho en forma de un ácido sulfúrico acuoso, en el que están disueltos el hidrógenosulfato de amonio y unos productos secundarios orgánicos. Se produce una deposición de residuos alquitranosos indefinidos a partir de este ácido de desecho del proceso, que hacen necesario un tratamiento posterior o respectivamente una costosa evacuación a vertederos.

Las desventajas del procedimiento del documento JP Sho 57-131736 para la preparación del MMA pasando por el ácido hidroxiisobutírico como compuesto intermedio (secuencia de reacciones: amidificación - conversión - hidrólisis; síntesis de HIBS - síntesis de MAS - y esterificación hidrolítica) se pueden recopilar de la siguiente manera:

- a.) Utilización de unos excesos molares de ácido sulfúrico ciertamente más pequeños referidos a la ACH (solo alrededor de 1,0 equivalentes de ácido sulfúrico por cada equivalente de ACH), pero se presentan unos masivos problemas con la viscosidad y la capacidad de agitación del medio de amidificación hasta llegar a la consolidación completa de las tandas de reacción; la dilución propuesta de la reacción de amidificación con alcoholes (metanol) o con diversos ésteres conduce en las condiciones de reacción a un grado de conversión incompleta de ACH, a un aumento drástico de las reacciones secundarias o a la descomposición química del diluyente;
- b.) Unas altas pérdidas de rendimiento en la etapa de amidificación (aproximadamente 5 - 6 %) y una costosa extracción con un disolvente orgánico mediante formación de una fase del agente de extracción que contiene agua y HIBS, que se tiene que tratar por destilación mediando un alto gasto energético para el aislamiento del HIBS. Por cada kg del HIBS se generan aproximadamente 2 kg de un desecho de ácido de proceso, que contiene aproximadamente 34 % en peso de agua junto a 66 % en peso de hidrógenosulfato de amonio (véase la publicación de patente japonesa SHO 57-131736, Ejemplo 4). La regeneración de una solución de sal de desecho con unos altos contenidos de agua en una instalación de catálisis con ácido sulfúrico (= instalación de SK) está vinculada con un considerable gasto energético, y la capacidad de una tal instalación de SK está manifiestamente limitada.

Para todos estos procedimientos es común el hecho de que es muy costoso el aislamiento de HIBS a partir de la matriz acuosa de reacción que contiene hidrógenosulfato de amonio. Un contenido demasiado alto de agua en la fase de extracción que contiene HIBS, condiciona también un arrastre de hidrógenosulfato de amonio en la subsiguiente etapa de preparación de MAS, que ya no se puede realizar de un modo continuo a lo largo de un período de tiempo justificable. El alto gasto energético en el caso de la regeneración de unas corrientes altamente concentradas de un ácido de proceso que contiene agua, así como también de unas corrientes de extracción hacen además que los modos de procedimiento propuestos sean antieconómicos y no constituyan ninguna alternativa real para los modos de procedimiento consagrados, ciertamente no selectivos, pero dirigidos hacia el objetivo, a causa de las pocas y sencillas operaciones técnicas de procedimiento.

Por consiguiente, una misión de este invento es la de encontrar un procedimiento para la preparación del ácido metacrílico y de unos correspondientes ésteres partiendo de una cianhidrina, en el que

- a.) se garantiza en la mezcla de amidificación una viscosidad apropiada para la realización a escala técnica mediante la elección de un apropiado disolvente inerte, fácilmente separable, al mismo tiempo que el simultáneo aseguramiento de una formación rápida y altamente selectiva del producto,
- b.) se consiguen altos rendimientos del ácido hidroxiisobutírico y del MAS partiendo de la ACH (> 95 %),
- 5 c.) se consiguen unos períodos de tiempo de reacción situados por debajo de 60 min para la preparación de compuestos intermedios de sulfatos de amidas (= amidificación) y por debajo de 120 min para la hidrólisis (= preparación del HIBS a partir de sulfatos de amidas),
- d.) se consigue una reducción de las cantidades residuales del ácido de proceso mediante reacción de la ACH con unas cantidades más o menos estequiométricas de ácido sulfúrico, y
- 10 e.) se consiguen una reducción y una simplificación de las necesarias operaciones técnicas de procedimiento por interconexión de la etapa de reacción para la preparación de HIBS y MAS.

15 Otra misión adicional de este invento fue, partiendo de la cianhidrina de acetona, del ácido hidroxiisobutírico (HIBS) y del ácido metacrílico (MAS), preparar en una alta selectividad y en un alto rendimiento con un consumo mínimo del ácido sulfúrico consumido en la etapa de amidificación, y garantizar un método sencillo para el aislamiento tanto del HIBS como también del MAS sin costosas operaciones técnicas de procedimiento y sin la adición de otras sustancias auxiliares.

20 Un aspecto de este invento es un procedimiento para la preparación rentable y selectiva del ácido metacrílico y de los ésteres de ácido metacrílico partiendo de la cianhidrina de acetona (ACH), siendo preparado y aislado en una primera etapa, por reacción de la ACH con ácido sulfúrico en presencia de agua y de un disolvente polar apropiado, el ácido 2-hidroxi-2-metil-propiónico (ácido 2-hidroxi-isobutírico) y a continuación siendo preparado el ácido metacrílico por β -eliminación de agua partiendo del ácido 2-hidroxi-2-metil-propiónico. En una tercera etapa opcional, el ácido metacrílico así obtenido se puede hacer reaccionar, de acuerdo con procedimientos de por sí conocidos, con diversos alcoholes para formar los correspondientes ésteres de ácido metacrílico.

25 Otro aspecto adicional del presente invento se refiere en particular a un procedimiento para la preparación altamente selectiva del ácido hidroxiisobutírico partiendo de la cianhidrina de acetona pasando por la secuencia de reacciones de amidificación e hidrólisis, pasándose, partiendo de la cianhidrina de acetona, por la amida de ácido 2-hidroxi-isobutírico en forma de una sal con ácido sulfúrico como compuesto intermedio, que es saponificada sin aislamiento por hidrólisis para formar el deseado producto ácido 2-hidroxi-isobutírico.

30 Partiendo del ácido 2-hidroxi-isobutírico se puede preparar el ácido metacrílico mediante separación de agua (β -eliminación) en fase líquida en presencia de unos apropiados catalizadores metálicos, con un alto rendimiento y una alta pureza.

El presente invento permite la preparación altamente selectiva de ácido metacrílico en unos rendimientos hasta ahora no alcanzables referidos a la ACH, de > 97 %, con una simultánea reducción drástica de las cantidades de ácido sulfúrico que son necesarias para la reacción.

35 El presente invento es un procedimiento para la preparación del ácido metacrílico, caracterizado por que

- a.) se hace reaccionar la cianhidrina de acetona a unas temperaturas situadas por debajo de 80°C con como máximo 1,5 equivalentes de ácido sulfúrico en presencia de 0,05 - 1,0 equivalentes de agua y en presencia de un disolvente polar, inerte en las condiciones de reacción, mediando formación de una solución bien agitable de los correspondientes sulfatos de amidas en el disolvente polar inerte,
- 40 b.) después de una adición de agua, esta solución se hace reaccionar en presencia, o después de una precedente eliminación del disolvente polar inerte para formar una solución que se compone esencialmente de agua, hidrógenosulfato de amonio y ácido alfa-hidroxiisobutírico,
- c.) se separa el ácido hidroxiisobutírico, por extracción con un apropiado agente de extracción, desde la solución acuosa de hidrógenosulfato de amonio,
- 45 d.) después de una eliminación del agente de extracción, el ácido alfa-hidroxiisobutírico obtenido en una alta concentración se hace reaccionar en presencia de una sal metálica del ácido alfa-hidroxiisobutírico a unas temperaturas comprendidas entre 160°C y 300°C en una fase líquida para formar una mezcla que resulta como un material destilado, que se compone esencialmente de ácido metacrílico y agua, y

e.) el ácido metacrílico se obtiene por destilación a partir de esta mezcla en una forma muy pura, o la mezcla de productos que resulta en la etapa d) (MAS y agua) se emplea como agente de extracción para el aislamiento del ácido alfa-hidroxiisobutírico después de la etapa c), y a continuación los materiales valiosos se separan por destilación unos de otros.

5 En un aspecto del invento, adicionalmente a las etapas a) hasta e) más arriba descritas, se puede llevar a cabo la etapa f):

f.) la mezcla de ácido metacrílico y agua que se ha obtenido dentro de la etapa c), o el ácido metacrílico puro propiamente dicho, se hace reaccionar con un alcohol, obteniéndose el éster deseado como producto (= un éster de ácido metacrílico) en una forma deseada para el uso de acuerdo con métodos conocidos.

10

El procedimiento se caracteriza en la primera etapa a) por la reacción de la cianhidrina de acetona con ácido sulfúrico en presencia de agua y de un disolvente inerte apropiado para la preparación de la amida de ácido hidroxiisobutírico y en la segunda etapa b) por la saponificación de la amida formada *in situ* por reacción con agua.

15

Por lo demás, el procedimiento conforme al invento se caracteriza por el hecho de que con unos periodos de tiempo de reacción para la amidificación situados por debajo de 60 min, de manera preferida por debajo de 45 min y de manera más preferida por debajo de 30 min, de manera especialmente preferida por debajo de 20 min, y con unos periodos de tiempo de reacción para la hidrólisis situados por debajo de 120 min, de manera preferida por debajo de 100 min, de manera especialmente preferida por debajo de 75 min, se consiguen unos grados de conversión completa mayores que (>) 99 %.

20

En la etapa a) se usan conforme al invento unas temperaturas situadas por debajo de 80°C, de manera preferida entre 20°C y 80°C, de manera más preferida por debajo de 70°C y de manera especialmente preferida por debajo de 60°C.

25

De acuerdo con el invento se emplea el ácido sulfúrico con como máximo 1,5 equivalentes (referidos a la ACH), de manera preferida con entre 0,5 y 1,5 equivalentes, de manera más preferida con 0,8 hasta 1,5 equivalentes y de manera especialmente preferida entre 0,9 y 1,1 equivalentes.

Conforme al invento, en la etapa a) se emplea agua en una cantidad de 0,05 a 1,0 equivalentes, referidos a la ACH, de manera preferida de 0,1 a 05 equivalentes.

30

En la etapa de saponificación, etapa b) del procedimiento, se emplea conforme al invento el agua en una cantidad de 0,5 a 10 equivalentes, referidos a la ACH, de manera preferida de 1,0 a 6,5 equivalentes y de manera más preferida de 1,0 a 4 equivalentes.

35

Otra característica esencial del procedimiento conforme al invento es la ventajosa conducción de retorno o respectivamente conducción en circuito del disolvente inerte. El procedimiento conforme al invento se caracteriza además por una realización altamente selectiva de la reacción, que reduce a un mínimo la cantidad resultante de productos secundarios en el procedimiento, a partir de lo cual se deducen a fin de cuentas unas manifiestas ventajas económicas.

40

Mediante el modo de trabajo conforme al invento de las etapas de reacción descritas, se consigue de un modo sencillo preparar el ácido hidroxiisobutírico (HIBS) de una manera altamente selectiva referida a la cianhidrina de acetona utilizada como educto, en unos rendimientos de por lo menos 95 %, de manera preferida mayores que 95 %, de manera más preferida mayores que 98 % y de manera especialmente preferida hasta de 99,5 % y reducir considerablemente al mismo tiempo las cantidades de ácido sulfúrico en comparación con los procedimientos del estado de la técnica.

Otra ventaja manifiesta frente a los procedimientos practicados hasta ahora, que se explican en el estado de la técnica, consiste en unos breves de tiempo de reacción de las etapas individuales del procedimiento, los cuales garantizan unos rendimientos de espacio y tiempo mayores que 95 %.

45

Mediante las cantidades de ácido sulfúrico esencialmente más pequeñas en comparación con los procedimientos conocidos, se descarga de una manera manifiesta una instalación para la catálisis con ácido sulfúrico realizada posteriormente, en la que la corriente residual acuosa que contiene sulfato de amonio, es tratada para la regeneración de ácido sulfúrico. Estando dada la capacidad de la instalación de catálisis con ácido sulfúrico, esto tiene como consecuencia una manifiesta producción suplementaria de materiales valiosos (ácido metacrílico y derivados del ácido metacrílico, esencialmente metacrilato de metilo).

50

El ácido de proceso resultante de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, se puede regenerar de una manera sencilla en una unidad de catálisis con ácido sulfúrico y luego conducir de retorno al proceso.

5 A título de ejemplos de disolventes polares inertes, que se pueden emplear como agente moderador de la viscosidad para las amidas de ácidos hidroxicarboxílico y los ácidos hidroxicarboxílicos resultantes *in situ*, se señalan unos ácidos carboxílicos C₂-C₁₂ inertes, unos ácidos sulfónicos alifáticos y unos ésteres o compuestos nitrados inertes que se derivan de éstos.

10 Los ácidos carboxílicos de C₂-C₁₂ conformes al invento son unos ácidos carboxílicos escogidos entre el conjunto formado por ácido acético, ácido propiónico, ácido metilpropanoico, ácido butírico, ácido isobutírico y unos correspondientes ácidos carboxílicos alifáticos ramificados y no ramificados, homólogos de cadenas más largas, siendo especialmente preferido el ácido acético. Junto a los ácidos aquí descritos se pueden emplear también los ésteres que se derivan de ellos, tales como por ejemplo los correspondientes ésteres metílicos, etílicos, propílicos, isopropílicos o más altos con C-4 hasta C-10 átomos de carbono. A título de ejemplo se han de mencionar aquí los ésteres acetatos de los ácidos carboxílicos aquí enumerados.

15 A partir del conjunto de los ésteres, unos preferidos disolventes o agentes moderadores de la viscosidad que se pueden emplear de la amidificación, son los ésteres de ácido alfa-hidroxiisobutírico, empleándose el éster metílico de alfa-hidroxiisobutírico de modo especialmente preferido como disolvente de la amidificación, puesto que él resulta también como un compuesto intermedio en el proceso y por lo tanto se puede conducir de retorno parcialmente a la primera etapa (amidificación).

20 El ácido metacrílico propiamente dicho o unos correspondientes compuestos análogos y homólogos se pueden emplear también como el disolvente polar inerte o como los agentes moderadores de la viscosidad tomados entre el conjunto de los ácidos carboxílicos.

25 Unos ácidos sulfónicos alifáticos conformes al invento son el ácido metanosulfónico, el ácido etanosulfónico, el ácido propanosulfónico así como unos correspondientes compuestos homólogos con un radical hidrocarbilo con C-3 - C-12 átomos de carbono, que eventualmente pueden estar sustituidos o ramificados. Unos ácidos sulfónicos alifáticos sustituidos conformes al invento se pueden escoger entre el conjunto de los ácidos halógenoalcano-sulfónicos, tales como por ejemplo el ácido trifluorometanosulfónico y unos compuestos homólogos más altos del mismo. Junto a estos ácidos carboxílicos aquí descritos, se pueden emplear también los ésteres que se derivan de ellos, tales como, por ejemplo, los correspondientes ésteres metílicos, etílicos, propílicos, isopropílicos o más altos con C-4 hasta C-10 átomos de carbono. A título de ejemplo se han de mencionar aquí los ésteres metílicos de los ácidos sulfónicos enumerados, en particular el éster metílico del ácido metanosulfónico.

30 Unos compuestos nitrados inertes conformes al invento son nitrometano, nitroetano, nitropropano y unos correspondientes compuestos isómeros estructurales y unas mezclas de estos compuestos nitrados.

35 Unos apropiados agentes de extracción para el procedimiento conforme al invento son en principio todas las clases de sustancias enumeradas como agentes moderadores de la viscosidad y disolventes, tales como compuestos nitrados, ácidos sulfónicos y ésteres que se derivan de ellos, ácidos carboxílicos y ésteres que se derivan de ellos, el éster metílico de ácido hidroxiisobutírico así como unas cetonas, unos éteres y unos disolventes aromáticos mal solubles en agua, en particular las metil-cetonas de la fórmula general R-C=O-R' (con R = Me y R' = hidrocarbilos de C-1 hasta C-12), que pueden presentarse en una forma ramificada o no ramificada. Son especialmente preferidas la metil-etil-cetona y la metil-isobutil-cetona. También se pueden emplear conforme al invento como disolventes unas cetonas simétricas y asimétricas, tales como ejemplo dietil-cetona. Unos agentes de extracción aromáticos conformes al invento son, por ejemplo, benceno, tolueno y los xilenos.

40 Unas sales metálicas, que se pueden emplear como catalizador de la deshidratación del HIBS para formar el MAS, son unas sales de metales alcalinos y de metales alcalino-térreos, que en solución forman con el educto HIBS la correspondiente sal metálica del ácido hidroxiisobutírico. En este caso son preferidos los hidróxidos o respectivamente óxidos, carbonatos e hidrógenocarbonatos de metales alcalinos y metales alcalino-térreos. Son especialmente preferidos los hidróxidos y óxidos de litio, sodio, potasio y de magnesio, calcio y bario, y los correspondientes carbonatos e hidrógenocarbonatos.

45 A título de ejemplos de los alcoholes que se pueden emplear conforme al invento en la etapa f) del procedimiento se indican unos alcoholes de C₁ hasta C₁₂, en particular metanol, etanol, propanol y los correspondientes compuestos homólogos y análogos hasta llegar a hidrocarburos que contienen C₁₂.

En conjunto, el procedimiento conforme al invento discurre pasando por las siguientes etapas del proceso:

a.) Amidificación:

5 Preparación de una solución que se compone esencialmente de la sal hidrógenosulfato de la amida de ácido alfa-hidroxiisobutírico, del monoéster de ácido sulfúrico de la amida de ácido alfa-hidroxiisobutírico y de un agente moderador de la viscosidad o disolvente, por reacción de la cianhidrina de acetona con ácido sulfúrico en presencia de agua y del agente moderador de la viscosidad o disolvente;

b.) Saponificación:

10 Preparación de una solución acuosa del ácido alfa-hidroxiisobutírico y del hidrógenosulfato de amonio por reacción de la solución de la amida de ácido, preparada dentro de a.) con agua, eventualmente en presencia del disolvente descrito dentro de a.);

c.) Conducción en circuito del disolvente:

Separación del disolvente inerte utilizado dentro de a.) antes o después de una saponificación (etapa b.) y conducción de retorno de la mezcla del disolvente y del agente moderador de la viscosidad en la etapa de proceso a.);

15 d.) Aislamiento del HIBS:

Separación del HIBS deseado como producto desde el ácido de proceso por extracción a partir de la solución acuosa del HIBS que contienen hidrógenosulfato de amonio, obtenida después de las etapas b.) y c.) del proceso, con un apropiado disolvente orgánico y por subsiguiente aislamiento del HIBS mediante una eliminación del agente de extracción o mediante una cristalización; y

20 e.) β -Eliminación:

Preparación del ácido metacrílico por reacción del ácido alfa-hidroxiisobutírico obtenido dentro de e.) en fase líquida, en presencia de una sal metálica del ácido alfa-hidroxiisobutírico mediando separación de agua (β -eliminación de agua).

25 La Figura 1 representa esquemáticamente en compendio las reacciones químicas esenciales del procedimiento conforme al invento, con nitrometano como disolvente de la amidificación dado como ejemplo.

El presente invento es explicado a continuación con mayor detalle con ayuda de unos Ejemplos de realización.

Ejemplo comparativo A

30 Algunos Ejemplos del documento JP Hei-4-193845 fueron repasados. En este contexto, se comprobó que, en el caso de la utilización de unas cantidades casi estequiométricas del ácido sulfúrico y de unos contenidos de agua de aproximadamente 0,1 equivalentes tal como se han indicado (véanse los Ejemplos 1-8 en la patente), la viscosidad ya no puede ser gobernada ni siquiera a la máxima temperatura de reacción hacia el final de la reacción, la tanda completa se consolidaba y se llegaba a la rotura del agitador mecánico empleado. Como remedio de ello, en el transcurso de la reacción o ya al comienzo de la adición dosificada de ACH, se trabajaba en presencia de metanol o del éster metílico de ácido hidroxiisobutírico, y de esta manera se garantizaba una suficiente viscosidad de la mezcla de amidificación.

40 Mediando variación de los parámetros dentro de los límites indicados, se comprobó que, en estas condiciones, ciertamente la viscosidad de la mezcla de amidificación es suficientemente baja (por lo tanto que se puede asegurar la capacidad de agitación de la tanda de reacción) pero la conversión de ACH ya no es completa (en el caso de la utilización de metanol), o sino el éster añadido como disolvente (en el caso de la utilización de HIBSM como disolvente) se descompone en las condiciones de la reacción.

Aunque el procedimiento es bueno en lo que se refiere a los rendimientos de ésteres que se pueden conseguir, los períodos de tiempo de reacción necesarios (con un período de tiempo de amidificación de 2 horas y un período de tiempo de esterificación de 6 horas para la obtención de unos buenos rendimientos) el procedimiento se vuelve extraordinariamente antieconómico.

Ejemplo 1**Preparación del ácido hidroxiisobutírico en presencia de nitrometano**

58,9 g de un H_2SO_4 al 91,6 % en peso (que contiene como 100 % en peso 53,95 g o 550 mmol de ácido sulfúrico) se reúnen mediando agitación sin ningún estabilizador con 30 g de nitrometano (de calidad técnica). La solución incolora contiene por consiguiente 4,95 g de agua (= 0,275 moles). Esta solución es dispuesta previamente a 40°C en un matraz de tres bocas con una capacidad de 250 ml. Mediante una bomba para HPLC (cromatografía de fase líquida de alto rendimiento) a este ácido sulfúrico "acuoso" se le añaden, mediando agitación mecánica, 0,5 moles de ACH (= 42,6 g) con un caudal de transporte de 2,3 ml/min, siendo captada con un baño de agua la manifiesta exotermia desarrollada durante la reacción (es decir a una temperatura de reacción: de 40°C). Durante la primera parte de la adición de ACH (durante 0 - 15 min de la adición de ACH) se trabaja a 40°C; la solución de reacción es en este caso transparente y muy poco viscosa.

Durante la segunda parte de la adición de ACH (es decir a partir del minuto 15 hasta el minuto 20 de la adición de ACH) se trabaja a 45°C; la solución de reacción es en este caso transparente y algo más viscosa, pero muy bien agitable. El desprendimiento de gases es mínimo en comparación con todos los otros modos de procedimiento, la capacidad de agitación durante todo el período de tiempo de amidificación es muy buena.

La duración global de la adición dosificada es exactamente de 20 min, después de esto sigue un período de tiempo de reacción posterior de 10 min a 55°C. Por consiguiente, la relación molar de ACH/ácido sulfúrico/agua es = 1:1,1:0,55.

Se obtiene un pesaje de salida de 131,3 g (valor teórico = 131,5 g) lo cual corresponde a un hallazgo cuantitativo. Se observa solamente un mínimo desprendimiento de gases. Después de haber transcurrido la amidificación, a la solución viscosa de reacción se le añaden rápidamente mediando enfriamiento (a una temperatura de aproximadamente 50°C - 60°C) 85,05 g de agua. Esto corresponde a una estequiometría de HIBA/ácido sulfúrico/agua de 1:1,1:10.

Esta solución es calentada a 120°C en un baño de aceite durante 1 h en un frasco de Schott (bajo una presión moderada, de aproximadamente 2,5 bares_{abs.}), siendo convertida químicamente la HIBA por completo en el HIBS. Al final de la reacción se obtiene una solución incolora de 213,9 g, que se puede agitar con facilidad (solución clara como el agua de viscosidad muy baja), que según una HPLC contiene 23,7 % en peso de ácido hidroxiisobutírico (50,7 g = 0,487 moles de HIBS = 98,0 % del valor teórico referido al ACH). Como otro producto secundario, que se puede detectar con una HPLC, se encuentra la acetona (0,16 % en peso, es decir aproximadamente 1,0 % del valor teórico referido a la ACH).

En el caso más sencillo se puede hacer reaccionar por consiguiente la ACH con un ligero exceso de ácido sulfúrico acuoso (en presencia de nitrometano como agente moderador de la viscosidad de la amidificación) a unas temperaturas moderadas (40°C - 55°C) para formar en primer lugar una mezcla de HIBA x H_2SO_4 y H_2SO_4 , que en la segunda etapa se saponifica selectivamente por reacción con agua para formar el HIBS.

El nitrometano se puede eliminar después de la hidrólisis mediante una eliminación del azeótropo con agua y se puede conducir de retorno a la amidificación.

Ejemplo 2**Preparación del ácido hidroxiisobutírico en presencia de ácido acético**

56,5 g de un H_2SO_4 al 95,55 % en peso (que contiene como 100 % en peso 53,95 g o 550 mmol) se reúnen mediando agitación con 100 mg de hidroquinona, que pasa lentamente a la solución. La solución incolora contiene por consiguiente 2,55 g de agua (= 0,142 mol). Esta solución es dispuesta previamente a 40°C en un matraz de tres bocas con una capacidad de 250 ml. Mediante una bomba para HPLC, a este ácido sulfúrico "acuoso" se le añaden, mediando agitación mecánica, 0,5 moles de ACH (= 42,6 g) con un caudal de transporte de 2,3 ml/min, siendo captada con un baño de agua la manifiesta exotermia desarrollada durante la reacción (es decir, a una temperatura de la reacción: 40°C - 45°C). Durante la primera mitad de la adición de ACH (es decir, durante 0 - 10 min de la adición de ACH) la solución de reacción es transparente y tiene una consistencia melosa, después de aproximadamente 10 min aparecen luego unas primeras burbujas de gas finamente distribuidas, que permiten sacar la conclusión de una fragmentación de la ACH para formar CO.

Después de diez minutos se añaden gota a gota a la solución de reacción, a través de un embudo de goteo dispuesto por separado, durante 4-8 min, 30 g de ácido acético, mientras que se prosigue la adición dosificada de ACH.

La duración total de la adición dosificada es exactamente de 20 min, después de esto sigue un período de tiempo de reacción posterior de 40 min a 55°C. Por consiguiente la relación molar de ACH/ácido sulfúrico/agua es = 1:1,1:0,28.

5 Se obtiene un pesaje de salida de 129,1 g (valor teórico = 129,1 g) lo cual corresponde a un hallazgo cuantitativo. Se observa un desprendimiento de gases solamente mínimo. Después de haber transcurrido la amidificación, se le añaden a la solución de reacción viscosa, rápidamente mediando enfriamiento (a una temperatura de aproximadamente 50°C - 60°C), 87,5 g de agua. Esto corresponde a una estequiometría de HIBA/ácido sulfúrico/agua de 1:1,1:10.

10 Esta solución es calentada a 130°C durante 1 h en un baño de aceite en un frasco de Schott (bajo una presión moderada) siendo convertida químicamente la HIBA por completo en el HIBS. Después de 30 min y de 60 min se saca en cada caso una muestra, con el fin de vigilar la evolución de la reacción.

15 Al final de la reacción se obtiene una solución incolora de 214,7 g, que se puede agitar con facilidad (una solución clara como el agua con una viscosidad muy baja) que, según una HPLC después de 30 min ya contiene 23,95 % en peso de ácido hidroxiisobutírico (51,42 g = 0,493 moles de HIBS = 98,8 % del rendimiento teórico referido a la ACH). Después de 1 h se detecta todavía 23,90 % en peso de HIBS. Como único producto secundario que se puede detectar se encuentra la acetona (0,15 % en peso, es decir aproximadamente 1 % del valor teórico referido a la ACH).

20 En el caso más sencillo, se puede hacer reaccionar por consiguiente la ACH con un ligero exceso de ácido sulfúrico acuoso (en presencia de ácido acético como agente moderador de la viscosidad de la amidificación) a unas temperaturas moderadas (40°C - 60°C) para formar en primer lugar una mezcla de HIBA x H₂SO₄ y H₂SO₄, que en la segunda etapa se saponifica por reacción con agua selectivamente para formar el HIBS.

Ejemplo 3

Preparación del éster metílico del ácido hidroxiisobutírico en presencia de ácido acético

25 53,5 g de un H₂SO₄ al 96,2 % en peso (que contiene como 100 % en peso 51,5 g o 525 mmol) se disponen previamente sin hidroquinona. La solución incolora contiene por consiguiente 2,0 g de agua (= 0,11 moles o 22 % en moles referido a la ACH). A esto se le añaden, mediando agitación y captación de una ligera exotermia, 30 g de ácido acético (= 0,5 moles). Esta solución es dispuesta previamente a 40°C en un matraz de tres bocas con una capacidad de 250 ml. Mediante un embudo de goteo se le añaden a esta solución acuosa de ácido sulfúrico y AcOH, mediando adición, 0,5 moles de ACH (= 42,6 g) con un caudal de transporte de aproximadamente 2,3 ml/min, siendo captada con un baño de agua la manifiesta exotermia desarrollada durante la reacción (es decir a una temperatura de reacción de: 45°C - 50°C). Durante la primera mitad de la adición de ACH (es decir durante 0 - 10 min de la adición de ACH) la solución de reacción es transparente y fácilmente agitable, después de aproximadamente 10 min aparecen luego unas pocas primeras burbujas de gas distribuidas finamente, que permiten sacar la conclusión de una fragmentación de la ACH para formar CO.

35 La duración total de la adición dosificada es exactamente de 20 min, después de esto sigue un período de tiempo de reacción posterior de 40 min a 55°C. Por consiguiente, la relación molar de ACH/ácido sulfúrico/agua es = 1:1,05:0,22.

40 Se obtiene un pesaje de salida de 126,2 g (valor teórico = 126,1 g) lo cual corresponde a un hallazgo cuantitativo. Se observa solamente un mínimo desprendimiento de gases. Después de haber transcurrido la amidificación, a la solución de reacción viscosa se le añaden rápidamente mediando agitación (a una temperatura de aproximadamente 50°C) 11,5 g de agua y 4 equivalentes de metanol (64 g de MeOH). Esto corresponde a una estequiometría de HIBA/ácido sulfúrico/agua/MeOH de 1:1,05:1,5:4.

Esta solución es calentada a 115°C durante 1 h en un frasco de Schott (bajo una presión moderada) en un baño de aceite, reaccionando el HIBA por completo para formar HIBS-HIBSM. Después de 60 min se saca en cada caso una muestra, con el fin de vigilar la evolución de la reacción.

45 Al final de la reacción se obtiene una solución bifásica incolora de 201,8 g, que se puede agitar con facilidad (solución clara como el agua con una viscosidad muy baja), se carga con agua hasta en total 400 g y de esta manera se obtiene una solución monofásica, que según una HPLC después de 60 min contiene 2,5 % en peso de ácido hidroxiisobutírico (10,0 g = 0,0962 moles de HIBS = 19,2 % del valor teórico referido a la ACH), y además se detectan todavía 12,0 % en peso de HIBSM (= 48,0 g = 0,40 moles = 81,5 %). Como único producto se detecta según el método de la HPLC acetato de metilo (7,4 % en peso, es decir 29,6 g = 0,40 moles de MeAc, y por lo tanto un 80 % referido al ácido acético).

El rendimiento global de HIBS + HIBSM es por lo tanto, en el caso de este modo de realización de la reacción, de 100,7% referido a la ACH (es por lo tanto cuantitativo).

5 En el caso más sencillo se puede hacer reaccionar por consiguiente la ACH con un ligero exceso de ácido sulfúrico acuoso (en presencia de ácido acético como agente moderador de la viscosidad de la amidificación) a unas temperaturas moderadas (40°C - 60°C) para formar en primer lugar una mezcla de HIBA x H₂SO₄ y H₂SO₄, que en la segunda etapa se saponifica o esterifica por reacción con una mezcla de agua y metanol selectivamente para formar una mezcla de HIBS y HIBSM (relación aproximadamente 1:4).

El carácter bifásico de la solución obtenida después de la reacción se establece por la presencia de acetato de metilo, que se separa de manera irreprochable a partir de la solución de sal y al mismo tiempo se extrae el HIBSM.

10 **Ejemplo 4**

Preparación del ácido hidroxibutírico en presencia de ácido metanosulfónico

15 56,5 g de un H₂SO₄ al 95,55 % en peso (que contiene como 100 % en peso 53,95 g o 550 mmol) se disponen previamente mediando agitación sin hidroquinona. La solución incolora contiene por consiguiente 2,55 g de agua (= 0,142 moles). Esta solución se ajusta a 40°C en un matraz de tres bocas con una capacidad de 250 ml. A esta solución se le añaden como agente moderador de la viscosidad 30 g de ácido metanosulfónico, que se pueden introducir gota a gota sin ninguna exotermia apreciable.

20 Mediante una bomba para HPLC se le añaden a esta solución "acuosa" de ácido sulfúrico y ácido metanosulfónico, mediando agitación mecánica, 0,5 moles de ACH (= 42,6 g) con un caudal de transporte de 2,3 ml/min, siendo captada con un baño de agua la manifiesta exotermia desarrollada durante la reacción (es decir a una temperatura de reacción: de 40°C - 45°C). Durante la primera mitad de la adición de ACH (es decir 0 - 10 min de la adición de ACH) la solución de reacción es transparente y tiene una consistencia melosa y después de aproximadamente 10 min aparecen luego unas burbujas de gas finamente distribuidas, que permiten sacar la conclusión de una fragmentación muy pequeña de la ACH para formar CO.

25 La duración global de la adición dosificada es exactamente de 20 min, después de ello sigue un período de tiempo de reacción posterior de 40 min a 55°C. Por consiguiente, la relación molar de ACH/ácido sulfúrico/agua es = 1:1,1:0,28.

30 Se obtiene un pesaje de salida de 129,1 g (valor teórico = 129,1 g) lo cual corresponde a un hallazgo cuantitativo. Se observa solamente un mínimo desprendimiento de gases. Después de haber transcurrido la amidificación, a la solución de reacción viscosa se le añaden rápidamente 87,5 g de agua mediando enfriamiento (a una temperatura de aproximadamente 50°C - 60°C). Esto corresponde a una estequiometría de HIBA/ácido sulfúrico/agua de 1:1,1:10.

Esta solución es calentada en un baño de aceite a 130°C durante 1 h en un frasco de Schott (bajo una presión moderada), siendo convertida químicamente la HIBA por completo en el HIBS. Después de 30 min y 60 min se saca en cada caso una muestra, con el fin de vigilar la evolución de la reacción.

35 Al final de la reacción se obtiene una solución incolora de 215,2 g, que se puede agitar con facilidad (solución clara como el agua con una viscosidad muy baja), que según una HPLC después de 60 min ya contiene 24,0 % en peso de ácido hidroxibutírico (51,7 g = 0,497 moles de HIBS = 99,3 % del valor teórico referido a la ACH). Como único producto secundario que se puede detectar se encuentra la acetona (0,3 % en peso, es decir 0,65 g o 1,1 mmol o 0,3 % del valor teórico referido a la ACH).

40 En el caso más sencillo se puede hacer reaccionar por consiguiente la ACH con un ligero exceso de ácido sulfúrico acuoso (en presencia del ácido metanosulfónico (MS) como agente moderador de la viscosidad de la amidificación) a unas temperaturas moderadas (40°C - 60°C) para formar en primer lugar una mezcla de HIBA x H₂SO₄ y H₂SO₄, que en la segunda etapa se saponifica por reacción con agua selectivamente para formar el HIBS.

Los resultados de los Ejemplos 1 y 2 están recopilados en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo n°	Conc. de H ₂ SO ₄ (% en peso)	Relación molar de la amidificación ACH-H ₂ O-H ₂ SO ₄	Temp. de reacción; Duración de la amidificación [°C]/min	Relación molar de la saponificación ACH-H ₂ O-H ₂ SO ₄ LM*	Temp. de reacción; Duración de la hidrólisis [°C]/min	Grado de conversión de ACH	Rendimiento de HIBS/HIBSM
1	91,6	1/0,55/1,1 + 60 g de nitrometano	40-55°C/30 min (reacción posterior 15 min a 40°C, 5 min a 55°C, 10 min a 55°C)	1/10/1,1 + 60 g de nitrometano	120°C/60 min	>99 %	98,0 % de HIBS 1,2 % de acetona
2	95,6	1/0,3/1,1 + 1,0 moles de ácido acético	Etapas: Etapa 1: 10 min a 40°C, Etapa 2: 10 min a 55°C, reacción posterior: 40 min a 55°C	1/10/1,1/1,0 ácido acético	130°C/30 min	>99 %	98,8 % de HIBS 1,0 % de acetona nada de MMA

- LM = disolvente

Ejemplos 5-10

Preparación del ácido hidroxiisobutírico a partir de la ACH en presencia de nitrometano con diferentes contenidos de agua y parámetros de hidrólisis

- 5 La tanda patrón consistía en un ácido sulfúrico acuoso y en nitrometano mezclados y dispuestos previamente en un matraz de tres bocas a aproximadamente 35°C, en esto se incorporaron dosificadamente mediando enfriamiento 0,5 moles de ACH con un caudal de 2,3 ml/min mediante una bomba para HPLC (cuando no se caracteriza de otro modo distinto); a continuación se hace reaccionar posteriormente de modo correspondiente a la anotación en la Tabla, A continuación se añadió agua y se hidrolizó sin agitación en un frasco de Schott. La determinación del rendimiento se efectuó después de una hidrólisis con agua mediante cuantificación con una HPLC (frente a un patrón externo) del HIBS y de la acetona en la solución en bruto. Los resultados de estos Ejemplos 5-10 se representan en la Tabla 2.
- 10

Tabla 2

Ejemplo n°	Conc. de H ₂ SO ₄ (% en peso)	Relación molar de amidificación ACH-H ₂ O-H ₂ SO ₄	Temp. de reacción; Duración de la amidificación [°C]/min	Relación molar de saponificación ACH-H ₂ O-H ₂ SO ₄ LM*	Temp. de reacción; Duración de la hidrólisis [°C]/min	Grado de conversión de ACH	Rendimiento de HIBS
5	91,6 %	1/0,6/1,1 + 60 g de nitrometano	40-55°C/30 min (reacción posterior 15 min a 40°C, 5 min a 55°C, 10 min a 55°C)	1/10/1,1 + 60 g de nitrometano	120°C/60 min	>99 %	98,0 % de HIBS 1,2 % de acetona
6	93,0 %	1/0,45/1,1 + 100 g de nitrometano	40-55°C/30 min (15 min a 40°C, 5 min a 55°C, 10 min a 55°C)	1/10/1,1 + 60 g de nitrometano	120°C/60 min	>99 %	99,2% de HIBS 0,8 % de acetona
7	91,5 %	1/0,53/1,05 + 60 g de nitrometano	40-50°C/30 min (15 min a 45°C, 5 min a 50°C, 10 min a 60°C)	1/10/1,05 + 60 g de nitrometano	120°C/60 min	>99 %	98,4% de HIBS n.b.** % de acetona
8	92,9 %	1/0,42/1,0 + 60 g de nitrometano	40-55°C/30 min (15 min a 40°C, 5 min a 55°C, 10 min a 55°C)	1/6/1,0 + 60 g de nitrometano	120°C/60 min	>99 %	98,7% de HIBS 1,2% de acetona
9	92,9 %	1/0,42/1,0 + 60 g de nitrometano	40-55°C/30 min (15 min a 40°C, 5 min a 55°C, 10 min a 55°C)	1/10/1,0 + 60 g de nitrometano	120°C/60 min	>99 %	98,8% de HIBS 1,2% de acetona
10	92,9 %	1/0,43/1,05 + 60 g de nitrometano	40-55°C/15 min (7,5 min a 43°C, 2,5 min a 55°C, 5 min a 55°C)	1/5/1,05 + 60 g de nitrometano	130°C/30 min	>99 %	98,6% de HIBS 1,3% de acetona

* LM = disolvente, ** n.b. no calculado

Ejemplos 11-18**Preparación del ácido hidroxiisobutírico a partir de la ACH en presencia de diversos agentes moderadores de la viscosidad**

5 La tanda patrón se componía de un ácido sulfúrico acuoso y de nitrometano mezclados y dispuestos previamente en un matraz de tres bocas a aproximadamente 35°C, a esto se le añadieron dosificadamente mediando enfriamiento 0,5 moles de ACH con un caudal de 2,3 ml/min mediante una bomba para HPLC (cuando no se caracteriza de otro modo distinto); a continuación se hizo reaccionar correspondientemente a la anotación en la Tabla. A continuación se añadió agua y se hidrolizó sin agitación en un frasco de Schott; la determinación del rendimiento después de una hidrólisis con agua mediante cuantificación por HPLC (frente a un patrón externo) del HIBS y de la acetona en la
10 solución en bruto. Los agentes moderadores de la viscosidad se seleccionaron entre el conjunto de los nitroalcanos, los ésteres de ácido sulfónico, el éster metílico de ácido hidroxiisobutírico y los ácidos carboxílicos (a título de ejemplo el ácido isobutírico). Los resultados de estos Ejemplos 11-18 están recopilados en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo nº	Conc. de H ₂ SO ₄ (% en peso)	Relación molar de amidificación de ACH-H ₂ O-H ₂ SO ₄	Temp. de reacción, Duración de la amidificación [°C]/min	Relación molar de saponificación de ACH-H ₂ O-H ₂ SO ₄ LM*	Temp. de reacción; Duración de la hidrólisis [°C]/min	Grado de conversión de la ACH	Rendimiento de HIBS
11	91,6 %	1/0,6/1,1 + 60 g de nitroetano	40-55°C/20 min (reacción posterior 10 min a 40°C, 5 min a 55°C, 5 min a 55°C)	1/10/1,1 (contiene 60 g de nitroetano)	120°C/45min	> 99 %	99,0 % de HIBS 0,8 % de acetona
12	93,0 %	1/0,45/1,1 + 100 g de nitropropano	40-55°C/30 min (15 min a 40°C, 5 min a 55°C, 10 min a 55°C)	1/10/1,1 (contiene 100 g de nitropropano)	130°C/60 min	> 99 %	99,2 % de HIBS 0,8 % de acetona
13	91,5 %	1/0,53/1,05 + 60 g de nitroetano	40-50°C/20 min (10 min a 45°C, 5 min a 50°C, 10 min a 60°C)	1/6/1,05 + 60 g de nitroetano	130°C/60 min	> 99 %	98,0 % de HIBS 1,4 % de acetona
14	92,9 %	1,0,42/1,0 + 30 g de nitrometano	40-55°C/30 min (15 min a 40°C, 5 min a 55°C, 10 min a 55°C)	1/6/1,0 + 60 g de nitrometano	120°C/60 min	> 99%	98,9 % de HIBS 1,0 % de acetona
15	92,9 %	1/0,38/0,9 + 30 g de nitrometano	40-55°C/30 min (15 min a 40°C, 5 min a 55°C, 10 min a 55°C)	1/10/0,9 (contiene 30 g de nitrometano)	120°C/60 min	> 99%	97,9 % de HIBS 1,9 % de acetona
16	92,9 %	1/0,38/0,9 + 30 g de nitrometano	40-55°C/15 min (10 min a 40°C, 10 min a 55°C, 5 min a 55°C)	1/6/0,9 (contiene 30 g de nitrometano)	130°C/60 min	> 99%	98,0 % de HIBS 1,7 % de acetona
17	93,1 %	1/0,41/1,0 + 30 g de nitrometano	40-55°C/20 min (10 min a 40°C, 5 min a 55°C)	1/7,1/1,0 (contiene 30 g de nitrometano)	130°C/30 min	> 99%	99,0 % de HIBS 0,5% de acetona
18	93,1 %	1/0,41/1,0 + 50 g del éster metílico de ácido metanosulfónico	40-55°C/20 min (10 min a 40°C, 5 min a 55°C)	1/6,0/1,0 (contiene 50 g de un éster de ácido sulfónico)	130°C/60 min	> 99%	98,0 % de HIBS 1,1 % de acetona

* LM =disolvente

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ácido metacrílico, caracterizado por que
- 5 a) se hace reaccionar la cianhidrina de acetona a unas temperaturas situadas por debajo de 80°C con como máximo 1,2 equivalentes de ácido sulfúrico en presencia de 0,05 - 1,0 equivalentes de agua y en presencia de un disolvente polar inerte en las condiciones de reacción, que es conducido en circuito, mediando formación de una solución bien agitable de los correspondientes sulfatos de amidas en el disolvente polar inerte,
- 10 b.) después de haber añadido agua, esta solución se hace reaccionar en presencia, o después de una precedente eliminación del disolvente orgánico, para formar una solución que se compone esencialmente de agua, del hidrógenosulfato de amonio y del ácido alfa-hidroxiisobutírico,
- c.) el ácido hidroxisobutírico se separa de la solución acuosa del hidrógenosulfato de amonio por extracción con un agente de extracción apropiado,
- 15 d.) después de una eliminación del agente de extracción, el ácido alfa-hidroxiisobutírico obtenido en una alta concentración se hace reaccionar en presencia de una sal metálica del ácido alfa-hidroxiisobutírico a unas temperaturas comprendidas entre 160°C y 300°C en una fase líquida para formar una mezcla que resulta en forma de un material destilado que se compone esencialmente de ácido metacrílico y de agua,
- 20 y e.) se obtiene el ácido metacrílico por destilación a partir de esta mezcla en forma muy pura, o la mezcla de productos (MAS y agua) que resulta dentro de d) se emplea como agente de extracción para el aislamiento del ácido alfa-hidroxiisobutírico después de la etapa c) y a continuación se separan entre sí por destilación los materiales valiosos.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la etapa a) del procedimiento se realiza a una temperatura más pequeña que 70°C.
- 25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que como disolvente se emplea un ácido carboxílico de C₂-C₁₂ inerte, un compuesto nitrado inerte o un ácido sulfónico alifático.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que el ácido carboxílico de C₂-C₁₂ inerte es un ácido carboxílico escogido entre el conjunto formado por ácido acético, ácido propiónico, ácido metilpropanoico, ácido butírico, ácido isobutírico y unos correspondientes ácidos carboxílicos alifáticos ramificados y no ramificados,
- 30 homólogos de cadenas más largas
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que el ácido carboxílico de C₂-C₁₂ inerte es el ácido acético.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que el compuesto nitrado inerte es el nitrometano.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que el ácido sulfónico alifático es el ácido metanosulfónico.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que en la etapa c) el ácido hidroxisobutírico se separa por extracción con un agente de extracción desde la solución acuosa de hidrógenosulfato de amonio, y esta solución acuosa de hidrógenosulfato de amonio se transforma en una instalación de catálisis con ácido sulfúrico mediando formación de nitrógeno en ácido sulfúrico, que de acuerdo con la etapa a) se puede conducir de retorno a la amidificación.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que como agente de extracción se emplean compuestos nitrados, ácidos sulfónicos y ésteres que se derivan de ellos, ácidos carboxílicos y ésteres que se derivan de ellos, el éster metílico del ácido hidroxisobutírico, así como cetonas, éteres o disolventes aromáticos mal solubles en agua, de la fórmula general R-C=O-R' (con R = Me y R' = hidrocarbilos de C-1 hasta C-12), que se emplean en estado ramificado o no ramificado.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9, caracterizado por que como agente de extracción se emplea la metil-etil-cetona o metil-isobutil-cetona.
11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que se realiza una etapa f) adicional de la siguiente manera:
- 50 f) la mezcla de ácido metacrílico y agua, obtenida dentro de la etapa e), o el ácido metacrílico puro propiamente dicho, se hace reaccionar con un alcohol, obteniéndose el éster deseado como producto (= éster de ácido metacrílico) en una forma deseada para el uso, de acuerdo con métodos conocidos.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que el alcohol es metanol, etanol, propanol y los correspondientes compuestos homólogos y análogos hasta llegar a hidrocarburos que contienen C₁₂.
- 5 13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 12, caracterizado por que en el caso de un período de tiempo de reacción para la amidificación situado por debajo de 60 min y en el caso de un período de tiempo de reacción para la hidrólisis situado por debajo de 120 min se obtienen unos grados de conversión completa mayores que (>) 99 %.
14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 12, caracterizado por que se hace reaccionar durante un período de tiempo de reacción para la amidificación situado por debajo de 30 min y durante un período de tiempo de reacción para la hidrólisis situado por debajo de 100 min.
- 10 15. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 12, caracterizado por que se hace reaccionar durante un período de tiempo de reacción para la amidificación situado por debajo de 20 min y durante un período de tiempo de reacción para la hidrólisis situado por debajo de 75 min.

Figura 1

